

## CERAMIC COLOR COMPOSITION

Publication number: JP11228177  
Publication date: 1999-08-24  
Inventor: UBUICHI MORIHIRO; YAMASHITA YOSHIFUMI;  
OKUNO HARUHIKO  
Applicant: OKUNO CHEM IND CO  
Classification:  
- international: C03C8/14; C03C8/00; (IPC1-7): C03C8/14  
- european:  
Application number: JP19980025297 19980206  
Priority number(s): JP19980025297 19980206

**Report a data error here**

### Abstract of JP11228177

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To suppress the reduction of strength to a minimum without deteriorating light shielding property by incorporating a powdery solid Component consisting of a black low m.p. glass powder having a specified compsn. and an inorg. pigment and a specified proportion of an org. vehicle to the solid component. **SOLUTION:** The ceramic color compsn. contains a powdery solid component consisting of 70-99 wt.% black low m.p. glass powder and 1-30 wt.% inorg. pigment and 35-100 pts.wt. org. vehicle based on 100 pts.wt. of the solid component. The black low m.p. glass powder is preferably obtd. by incorporating 1-20 wt.% one or more coloring components selected from CuO, CoO, MnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and FeS into an ordinary low m.p. glass powder. The org. vehicle is preferably prepd. by dissolving 10-50 wt.% flammable resin such as cellulose resin in 50-90 wt.% solvent such as pine oil.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-228177

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月24日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 3 C 8/14

識別記号

F I

C 0 3 C 8/14

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-25297

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月6日

(71) 出願人 591021028

奥野製薬工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町4丁目7番10号

(72) 発明者 座一 盛裕

大阪府大阪市城東区放出西2丁目1番25号

奥野製薬工業株式会社第2工場内

(72) 発明者 山下 芳文

大阪府大阪市城東区放出西2丁目1番25号

奥野製薬工業株式会社第2工場内

(72) 発明者 奥野 晴彦

大阪府大阪市中央区道修町4丁目7番10号

奥野製薬工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 三枝 英二 (外10名)

(54) 【発明の名称】 セラミックカラー組成物

(57) 【要約】

【課題】セラミックカラー本来の光遮蔽性を損なうことなく、その施工による自動車窓用板ガラスの強度劣化を抑制できる薄膜を実現するセラミックカラー組成物を提供。

【解決手段】黒色系低融点ガラス粉末70～99重量%及び無機顔料1～30重量%からなる固形分粉末と、該粉末100重量部に対して35～100重量部の有機ヴィヒクルとを配合したことを特徴とするセラミックカラー組成物。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】黒色系低融点ガラス粉末70～99重量%及び無機顔料1～30重量%からなる固形分粉末と、該粉末100重量部に対して35～100重量部の有機ヴィヒクルとを含有することを特徴とするセラミックカラー組成物。

【請求項2】黒色系低融点ガラス粉末が、ガラス成分としてCuO、CoO、MnO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>及びFeSより選ばれる少なくとも1種の着色成分を1～20重量%含むものである請求項1に記載のセラミックカラー組成物。

【請求項3】有機ヴィヒクルが、樹脂成分10～50重量%を溶剤50～90重量%に溶解したものである請求項1又は2に記載のセラミックカラー組成物。

【請求項4】自動車窓用板ガラスに適用される請求項1～3のいずれかに記載のセラミックカラー組成物。

【請求項5】請求項1～3のいずれかに記載のセラミックカラー組成物を適用して彩色された自動車窓ガラス。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば自動車窓用板ガラスに適用されるセラミックカラー組成物、特に薄板化された上記窓用板ガラスに適用されるセラミックカラー組成物に関する。

**【0002】**

【従来の技術】自動車窓ガラス、例えばリア窓ガラスには、その曲げ、強化加工時に、ボディサイド周辺部分に、低融点ガラス粉末を利用したセラミックカラーが内面側より焼付けられる。これは、自動車ボディとガラスとを接合した有機接着剤の紫外線による劣化防止、該接着剤のはみだし部分の隠ぺい、得られる窓ガラスの意匠性等を目的としている。

【0003】従来より、このセラミックカラーは、あらかじめ所定の形状に切り出されたフラットな板ガラス周辺に、スクリーン印刷等で塗布され、仮乾燥後、板ガラスの加熱による曲げ加工及び強化加工と同時に焼付けられている。また、従来、上記焼付け工程の歩留り改善や、低融点ガラス中に含有される鉛成分の無鉛化のために、銀ペーストとの複合印刷及びその焼成時の不具合を解消するためのセラミックカラー組成の改良も種々提案されている。

【0004】かかるセラミックカラー組成物としては、従来、用いる低融点ガラス粉末の組成に関係なく、低融点ガラス粉末55～70重量%及び無機顔料30～45重量%とできるだけ無機顔料を多くした固形分粉末と、該固形分粉末100重量部に対して20～30重量部の有機ヴィヒクルとを含有する、固形分粉末量のリッチなものが専ら使用されている。また、該組成物の印刷時には、100～200メッシュの粗いスクリーンが使用されてきている。これらは、セラミックカラーを自動車窓

用板ガラスに適用する最も主要な目的である光遮蔽性のアップを意図したものである。即ち、従来のセラミックカラーは、その無機顔料濃度のアップによって遮蔽力をアップし、また有機ヴィヒクル分の減少及び粗いスクリーンメッシュ使用による焼成後の膜厚増大（通常膜厚：12～20μm程度）によって、更に遮蔽力のアップを図っている。

【0005】しかしながら、上記のような従来のセラミックカラーの組成及びその適用技術は、これを焼付けられた板ガラスの非塗膜面よりの衝撃に対する強度面を考慮すれば、当業界の要望に逆行するものである。即ち、セラミックカラーを焼付けたガラス板の非塗膜面よりの衝撃強度は、セラミックカラーを適用しない場合に比して、50～60%も減少する。セラミックカラーの膜厚増大や無機顔料の増加と、上記強度低下とが相関することは、既に当業界において熟知されている。

【0006】従来、上記セラミックカラー塗布、焼付けによる衝撃強度劣化の弊害は、リア窓ガラスに使用する板ガラスの板厚を3mm以上（例えば3.1mm、3.5mm、4.0mm等）と比較的厚くして、この板ガラスの板厚でカバーしてきたのが現状である。

【0007】しかるに最近、電気自動車に代表されるように、車体重量を減少させようとする動きの中で、当然に窓用板ガラスもその薄板化を求められ、リア窓ガラスにおいても2.5mmの板厚が採用されはじめている。かかる現状においては、該板ガラスの強度の維持、向上が重要な課題となっており、そのためには、加熱強化工程の改良も必要ではあるが、セラミックカラーの焼付けによる板ガラスの強度劣化の防止が非常に重要な課題となってきた。特に、この強度劣化は、例えば板ガラスを自動車ボディに接着する圧着工程での板ガラスの破壊、板ガラス周囲に予めウレタン樹脂や塩化ビニール樹脂を射出成形してモールドを作成するエンキャップ工程での破壊、市場にでてから遭遇する種々の衝撃による破壊等に対する自動車窓用板ガラスの重大な問題である。

**【0008】**

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、以上のように、自動車窓用板ガラスの板厚が薄くなっていく傾向の中で、強度低下の面より、対応できなくなっている従来のセラミックカラー組成物の欠点を解決して、上記板ガラスの板厚が3mm以下となっても、特にセラミックカラーを4～10μm程度の薄膜とすることによって、該セラミックカラーに起因する強度低下を最低限に抑えることができ、しかもその本来の目的である光遮蔽性は低下させない、改良されたセラミックカラー組成物を提供することにある。

【0009】本発明者は、上記目的を達成するために、低融点ガラス粉末自体に光遮蔽のための着色を施すという新しい着想から、鋭意研究を重ねた結果、下記特定の

黒色系低融点ガラス粉末を利用し、これと無機顔料との所定割合混合物と有機ヴィヒクルとを特定割合で配合するときには、上記目的に合致する強度及び光遮蔽性を共に満足する新しいセラミックカラー組成物が得られることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成されたものである。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明によれば、黒色系低融点ガラス粉末70～99重量%及び無機顔料1～30重量%からなる固形分粉末と、該粉末100重量部に対して35～100重量部の有機ヴィヒクルとを含有することを特徴とするセラミックカラー組成物が提供される。

【0011】特に、本発明によれば、黒色系低融点ガラス粉末が、ガラス成分としてCuO、CoO、MnO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>及びFeSより選ばれる少なくとも1種の着色成分を1～20重量%含むものである上記セラミックカラー組成物、有機ヴィヒクルが、樹脂成分10～50重量%を溶剤50～90重量%に溶解したものである上記セラミックカラー組成物及び自動車窓用板ガラスに適用される上記セラミックカラー組成物、並びに上記セラミックカラー組成物を適用して彩色された自動車窓ガラスが提供される。

【0012】本発明セラミックカラー組成物の利用によれば、セラミックカラー焼付け膜を必然的に薄膜化でき、かつ無機顔料濃度を少なくしても所望の光遮蔽性を保持できる。上記セラミックカラーの薄膜化によれば、セラミックカラー焼付けに起因する板ガラスの強度劣化を抑制できる。これは板ガラスの板厚を薄くできることを意味しており、斯界の要望に合致するものである。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】本発明セラミックカラー組成物に用いられる黒色系低融点ガラス粉末は、より好ましくは、通常の低融点ガラス粉末に、ガラス成分としてCuO、CoO、MnO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>及びFeSより選ばれる少なくとも1種の酸化物を着色成分として1～20重量%含有させたものであることができる。

【0014】ここで、母ガラスとしての低融点ガラスは、従来よりこの種セラミックカラーに汎用されている各種のもののいずれでもよい。その例としては、例えばPbO、SiO<sub>2</sub>及びB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分とする硼珪酸鉛ガラス、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>及びB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分とする硼珪酸ビスマスガラス、ZnO、SiO<sub>2</sub>及びB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分とする硼珪酸亜鉛ガラス等を例示できる。

【0015】好ましい上記母ガラスの組成の1例は、以下に示す通りである。

#### 【0016】PbO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラス：

PbO 40～65重量%  
SiO<sub>2</sub> 25～40

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0～15  
TiO<sub>2</sub> 0～20  
ZrO<sub>2</sub> 0～5  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0～5  
ZnO 0～10  
Li<sub>2</sub>O 0～5  
Na<sub>2</sub>O 0～5  
K<sub>2</sub>O 0～5  
F 0～5

#### Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラス：

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 40～75重量%  
SiO<sub>2</sub> 15～45  
B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1～15  
ZrO<sub>2</sub> 1～15  
TiO<sub>2</sub> 0～5  
Li<sub>2</sub>O 0～5  
Na<sub>2</sub>O 0～5  
K<sub>2</sub>O 0～5  
F 0～5

#### ZnO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラス：

SiO<sub>2</sub> 35～50重量%  
B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1～9  
ZnO 20～40  
TiO<sub>2</sub> 1～10  
Li<sub>2</sub>O 1～10  
Na<sub>2</sub>O 1～10  
K<sub>2</sub>O 0～10  
ZrO<sub>2</sub> 0～5  
V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0～5  
F 0～5

上記母ガラスは、母ガラス単独で板ガラスに融着する温度が500～650℃の範囲にあるもの、線膨張係数が50～85×10<sup>-7</sup>の範囲にあるものが好適である。該母ガラスは板ガラスに焼付ける温度範囲550～700℃で結晶化するものであっても、非晶質のものでもどちらでもよい。特に、炉内でプレス、真空吸引成形、炉外でプレス成形される板ガラスに適用する時は、結晶化する母ガラスが離型性の面で好適である。また、該母ガラスは、耐酸性に優れるものであるのが好ましい。

【0017】本発明に利用する前記黒色系低融点ガラス粉末は、無色の低融点ガラスを粉末として、それに前記所定の着色成分としての酸化物、硫化物粉末を添加混合したものではなく、ガラスバッチ成分として前記所定の着色成分を加えて、1000℃以上で熔融して得られる着色ガラスを粉末化したものであることが重要である。

【0018】ここで、母ガラスに含有させる着色ガラス成分は、CuO、CoO、MnO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>及びFeSより選ばれるのが好ましく、該着色成分は、酸化物の場合、上記2種以上の組合わせによって黒色となる。好ましい組合せ例とし

ては、 $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO-MnO-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{MnO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Ni}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$ 等が挙げられる。上記 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を含む場合はこれが多い程緑味のある黒色の低融点ガラス粉末を得ることができる。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を含む場合はこれが多い程褐色味のある黒色に、また $\text{CoO}$ や $\text{CuO}$ を含むものではこれらが多い程青味のある黒色に着色された黒色低融点ガラス粉末を得ることができる。本発明における黒色系低融点ガラス粉末には、これらの緑色味、褐色味、青色味等の色調を有する彩色された黒色系低融点ガラス粉末が全て包含される。

【0019】硫化物である $\text{FeS}$ については、単独又は前記黒色系着色酸化成分と任意の割合で混合することができる。

【0020】本発明に利用する黒色系低融点ガラス粉末は、これに用いる母ガラスの種類や熔融条件によってその色調が変化するので、所望の黒色系及びこれによる遮光性を考慮して、用いる母ガラスと着色ガラス成分との組合わせ及び比率を決定するのが好ましく、特に着色ガラス成分の使用量は1～20重量%の範囲から選ばれるのが好ましい。該着色ガラス成分が1重量%をあまりに下回る場合は、得られる黒色系低融点ガラス粉末を用いたセラミックカラーの印刷、焼成時に、たとえ無機顔料として黒色顔料を最大の30重量%配合しても、尚、光遮蔽性が不足する不利がある。逆に、着色ガラス成分を20重量%を越えてあまりに多量に利用すると、得られる黒色系低融点ガラス粉末は、その高温時における粘度が上昇しすぎて、板ガラスに所望の低温で焼付けことが困難となる。着色ガラス成分の好適な使用量は、通常5～15重量%の範囲から選ばれるのがよい。

【0021】以下、黒色系低融点ガラス粉末の調製法につき詳述すれば、これは、一般には母ガラス成分80～99重量%及び着色ガラス成分1～20重量%となる原料を混合して、バッチ組成を得、このバッチを1000℃以上、通常1100～1300℃程度にて熔融し、熔融物を水中にて急冷し、得られるガラスを湿式又は乾式にて例えばボールミルを使用して粉砕することにより得られる。かくして得られる黒色系低融点ガラス粉末の粒径は、通常0.1～20 $\mu\text{m}$ 程度、好ましくは0.5～10 $\mu\text{m}$ 程度であるのが適切である。

【0022】本発明セラミックカラー組成物は、上記の如くして得られる着色隠ぺい能を持たせた黒色系低融点ガラス粉末70～99重量%と補助着色隠ぺい材としての無機顔料1～30重量%とからなる固形分粉末100重量部と有機ヴィヒクル35～100重量部とを含有することが重要である。

【0023】ここで、無機顔料としては、従来より使用されているものと同様のものを使用することができる。該無機顔料には、例えば $\text{CuO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等及び之等の組合せ、好ましくは上記各

酸化物より選ばれる2種以上の組合せであって、黒色系を呈するものが包含される。

【0024】本発明における上記無機顔料の使用は、従来のセラミックカラー組成物とは異なって、あくまでも黒色系低融点ガラス粉末の光遮蔽性に対する補助を目的としている。即ち、本発明では、黒色系低融点ガラス粉末のみではなお不十分な光遮蔽性を充分なものとするために上記無機顔料を使用する。該無機顔料は、これを配合して得られる本発明組成物を焼付けられた板ガラスの強度を考慮すると、少ない程好ましい。通常、固形分粉末重量の1重量%程度で充分に上記遮光性補助効果を奏し得る。好ましい添加量は、約5～20重量%の範囲とされる。

【0025】本発明セラミックカラー組成物は、その固形分粉末として上記黒色系低融点ガラス粉末及び無機顔料を用いる限り、それら以外にも必要に応じて更に次のような公知の各種の粉末を適宜添加配合することができる。

【0026】即ち、得られるセラミックカラー膜を黒色系以外の色調に調節したい場合は、黒色を基調にして、白色、青色、褐色等の他の無機顔料を加えることができる。また、融着温度の調節のために、アルミナ、シリカ、ジルコニア等の無機フィラーや、線膨張係数の調整のために、低膨張化粉末、例えば $\beta$ -ユークリプトタイト、 $\beta$ -スポンジューメン、コージェライト、熔融シリカ等が添加できる。

【0027】本発明組成物を構成する有機ヴィヒクルとしては、易燃焼性の樹脂10～50重量%を溶剤50～90重量%に溶解したものを使用できる。ここで、有機ヴィヒクルの原料は、特に従来のそれと異なることなく、各種の樹脂及びその溶剤を使用できる。該溶剤としては、例えばパインオイル、 $\alpha$ -ターピネオール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングライコール等が使用できる。樹脂としては、例えばセルロース樹脂、アクリル樹脂、メタアクリル樹脂、ブチラル樹脂、ビニールピロリドン樹脂等の熱分解性のよい樹脂が好ましく使用できる。また、本発明では、溶剤を使用した熱乾燥型有機ヴィヒクルの代わりに、紫外線硬化型モノマー中に紫外線硬化するアクリレート又はメタアクリレートのオリゴマー、ポリマー及び光重合開始剤を溶解した有機ヴィヒクルも同様に使用できる。

【0028】上記有機ヴィヒクルは、固形分粉末100重量部に対して35～100重量部の範囲で配合され、これによって焼成後のセラミックカラーの薄膜化を十分に達成することができる。

【0029】本発明によれば、上記所定濃度の樹脂の溶剤溶液の所定量を有機ヴィヒクルとして利用することに基づいて、得られるセラミックカラー組成物の印刷時の

良好な印刷適性の保持をはかり得る。即ち、従来のこの種セラミックカラー組成物には、特に光遮蔽性の観点から、できるだけ少ない量の有機ヴィヒクルが用いられており、しかも該ヴィヒクル中の樹脂濃度も低くされていたが、かかる有機ヴィヒクルを適用すると、得られるペーストの粘度はスクリーン印刷には適さない程度に低粘度になる不利があった。これに対して本発明では、スクリーン印刷に好適なペーストの粘度を得ることができ、しかもセラミックカラーの薄膜化を実現できるのである。

【0030】セラミックカラーの薄膜化は、一般には、使用するスクリーンのメッシュを細かくすることにより達成できるが、300メッシュ以上のハイメッシュを使用すると、低融点ガラス粉末粒子による目詰まりが発生しやすく、ピンホールの原因となる不利がある。また、印刷条件によっては部分的に厚膜化される可能性もあり、このスクリーンメッシュの選択による薄膜化はあまり有利なものとはいえない。

【0031】これに対して、最も確実な薄膜化の方法は、固形分粉末と有機ヴィヒクルとの比を有機ヴィヒクルリッチにすることである。これによると、塗布時にたとえ厚膜であっても焼成時、有機ヴィヒクルは分解逸散するので、焼成後のセラミックカラーの膜厚はうすくなり、所望の薄膜化を達成できる。

【0032】即ち、本発明では固形分粉末100重量部に対する有機ヴィヒクル量を35～100重量部としたことに基づいて、例えば180メッシュテトロンスクリーンを用いて印刷した時、焼成後の膜厚を4～10 $\mu$ mとすることができ、顕著な薄膜化を図り得る（従来の有機ヴィヒクル20～35重量部の場合のそれは12～20 $\mu$ mである）。しかるに、固形分粉末100重量部に対して35重量部未満の有機ヴィヒクルの使用では、上記薄膜化を達成できず、結果的に板ガラスの強度向上にもつながらない。逆に、100重量部以上の有機ヴィヒクルの使用は、黒色系低融点ガラス粉末を用いたとしても、必要な光遮蔽効果を得ることはできない欠点がある。

【0033】本発明セラミックカラー組成物は、通常、前述した所定量の黒色系低融点ガラス粉末と無機顔料との混合粉末（固形分粉末）と有機ヴィヒクルとを利用して、公知の各種の方法に従い、セラミックカラーとして適用できる各種の形態に調製することができる。例えば、好ましくは各成分を混練りして、スクリーン印刷に好適なペースト状形態に調製される。より詳しくは、黒色系低融点ガラス粉末及び無機顔料更に必要に応じて各種の添加剤を予め混合して固形分粉末を調製し、これを別個に用意した所定量の有機ヴィヒクルを入れたバタフライミキサー中に徐々に加えて攪拌混合し、得られるペーストをさらに三本ロールにて混練りし、有機ヴィヒクル中の固形分粉末の分散を充分なものとするることによ

り、所望のペースト状物を得ることができる。かくして得られるペースト状物の粘度は、一般に150～1000ポイズ程度であるのがよい。尚、粘度が500ポイズ以上のペーストが得られる場合、これは更に有機ヴィヒクルに使用した溶剤を添加して、その粘度を低下させることもできる。

【0034】

【実施例】以下、本発明を更に詳しく説明するため実施例を挙げる。

【0035】

【実施例及び比較例】（1）黒色系低融点ガラス粉末の調製

表1、2及び3に示す低融点ガラス組成となる量のバッチ原料混合物を1200～1250℃の温度範囲で熔融した。熔融ガラスを水中で急冷してポプコーン状ガラスを得た。このガラスをボールミル中、セラミックボールを用いて水湿式粉碎し、得られたスラリーを乾燥、粉碎して、本発明に用いる各黒色系低融点ガラス粉末を調製した。得られた各粉末は、その平均粒径（D50）を3.0～5.0 $\mu$ mの範囲に調整した。

【0036】（2）セラミックカラー組成物の調製  
無機顔料（黒色）としては、すべてアサヒ化成工業（株）製#3700（CuO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びMnO）を使用した。

【0037】有機ヴィヒクルとしては、（A）高粘度タイプとして、ダウケミカル社製エチルセルロースSTD-20の12重量%をパインオイル88重量%に溶解して調製したものを使用した。このオイルの粘度（BL粘度計3写ローター、12回転、25℃）は、10000cps（センチポイズ）であった。また、（B）低粘度タイプとして、エチルセルロースSTD-20の4重量%をパインオイル96重量%に溶解して作成したものを使用した。このものの粘度（同条件）は、2000cps（センチポイズ）であった。

【0038】上記（1）で調製した黒色系低融点ガラス粉末、無機顔料及び有機ヴィヒクルを、表1、2及び3に示す各割合で使用して、予め自動乳鉢で混合後、三本ロールにて分散し、セラミックカラーペースト組成物試料を調製した。その粘度を各表に示す。

【0039】（3）セラミックカラー焼成板ガラスの作製

上記（2）で調製した各セラミックカラー組成物試料を、ガラスサイズ100mm×100mm、板厚2.5mmの板ガラス（ソーダライムガラス）上に180メッシュテトロンスクリーンを用いて90mm×90mmのパターンでスクリーン印刷した。次いで、150℃、10分間、仮乾燥後、640～660℃に予め昇温したボックス炉に5分投入し、取り出した後、自然放置で冷却して、セラミックカラー焼成板ガラス試料を作成した。

【0040】（4）セラミックカラー焼成板ガラスの性

## 能試験

焼成後のセラミックカラーの膜厚を、株式会社東京精密社製サーフコム 300B を用いて測定した。また、光遮蔽性については、有限会社東京電色社製 TC-8600A を用いて可視光の透過率で求めた。尚、実際に自動車窓ガラスに施工されて許容される透過率は、0.3% 以下である。これらはいずれも強度試験に供する前の上記セラミックカラー焼成板ガラス試料を用いて測定した。

【0041】衝撃強度は、以下の方法により測定した。即ち、板ガラスの周辺部を受ける台上に、セラミックカラー焼付け面を下にして板ガラスを設置し、受け台と同一形状のもので上部より板ガラスをおさえて固定した。上記板ガラス中央部に 200g の鋼球を所定距離から自然落下させ、板ガラスが破壊しなかった最大距離を測定した。同一条件で作成した試料 5 枚で実施し、その平均

値を衝撃強度（落球強度、cm）とした。該値が高い程、強度が高いといえる。

【0042】表 1、表 2 及び表 3 に、それぞれ用いた母ガラス（ $PbO-SiO_2-B_2O_3$  系、 $Bi_2O_3-SiO_2-B_2O_3$  系及び  $SiO_2-B_2O_3-ZnO$  系）毎に、各黒色系低融点ガラス粉末の組成と、これに配合した無機顔料及び有機ヴィヒクル量、得られるペーストの粘度、得られたセラミックカラー焼き付け膜厚さ、透過率及び衝撃強度を示す。尚、実施例は、用いたガラス粉末の組成が本発明範囲内のものを示し、比較例は従来のこの種セラミックカラー組成物に用いられるガラス粉末、即ちガラス粉末の組成が本発明範囲外のものを示す。

【0043】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
PbO	35.9	49.0	46.1	43.8	49.0
SiO <sub>2</sub>	29.5	29.2	27.0	36.0	29.2
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.6	9.2	8.7	14.1	9.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0.6	0.5	—	0.6
TiO <sub>2</sub>	2.5	1.0	0.9	3.0	1.0
ZrO <sub>2</sub>	—	2.0	1.8	—	2.0
ZnO	—	—	—	—	—
Li <sub>2</sub> O	0.8	—	—	1.0	—
Na <sub>2</sub> O	1.0	—	—	1.2	—
K <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—
F	0.7	—	—	0.9	—
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.0	6.6	9.9	—	6.6
CuO	6.0	—	—	—	—
MnO	1.0	—	—	—	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	3.4	5.1	—	3.4
ガラス粉末	88	80	92	65	65
無機顔料	12	20	8	35	35
有機ヴィヒクル	40	45	45	30	26
有機ヴィヒクル種類	(A)	(A)	(A)	(B)	(B)
ペースト粘度(ps)	350	300	280	300	390
焼成膜厚(μm)	7	6	6	14	15
透過率(%)	0.15	0.20	0.28	0.10	0.00
落球強度(cm)	25	28	30	15	13

【0044】

【表 2】

	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 3
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	57.0	54.0	42.8	60.0
$\text{SiO}_2$	22.7	21.6	33.7	24.0
$\text{B}_2\text{O}_3$	7.6	7.2	3.6	8.0
$\text{ZrO}_2$	2.9	2.7	2.2	3.0
$\text{TiO}_2$	1.9	1.8	2.7	2.0
$\text{Li}_2\text{O}$	1.0	0.9	1.3	1.0
$\text{Na}_2\text{O}$	1.9	1.8	1.9	2.0
$\text{K}_2\text{O}$	—	—	1.8	—
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	—	—	4.5	—
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	3.0	6.0	4.3	—
$\text{CuO}$	2.0	4.0	—	—
$\text{CoO}$	—	—	1.2	—
ガラス粉末	85	85	80	68
無機顔料	15	15	20	32
有機顔料	35	45	50	30
有機顔料の種類	(A)	(A)	(A)	(B)
ペースト粘度(ps)	260	220	190	280
焼成膜厚( $\mu\text{m}$ )	9	7	6	13
透過率(%)	0.19	0.24	0.18	0.03
落球強度(cm)	19	21	20	10

【0045】

【表3】



	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 4
SiO <sub>2</sub>	37.4	36.9	37.4	37.4	44.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.1	7.2	5.1	5.1	6.0
ZnO	27.2	30.6	27.2	27.2	32.0
TiO <sub>2</sub>	4.2	6.3	4.2	4.2	5.0
Li <sub>2</sub> O	3.4	3.6	3.4	3.4	4.0
Na <sub>2</sub> O	3.4	2.7	3.4	3.4	4.0
K <sub>2</sub> O	—	0.9	—	—	—
ZrO <sub>2</sub>	2.6	—	2.6	2.6	3.0
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	1.8	—	—	—
F	1.7	—	1.7	1.7	2.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.8	7.0	6.8	—	—
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.5	—	6.5	—	—
CoO	1.7	—	1.7	—	—
MnO	—	1.8	—	—	—
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	—	0.6	—	—	—
FeS	—	—	—	15.0	—
ガラス粉末	85	80	85	85	68
無機顔料	15	20	15	15	32
有機顔料	80	60	100	60	30
有機顔料種類	(A)	(A)	(A)	(A)	(B)
ペースト粘度(ps)	210	250	190	250	300
焼成膜厚(μm)	5	7	4	7	15
透過率(%)	0.18	0.12	0.30	0.10	0.05
落球強度(cm)	22	20	24	19	11

【0046】 上記各表より以下のことが明らかである。

【0047】 即ち、用いた母ガラスの種類によって絶対的な強度自体は異なるが、本発明セラミックカラー組成物を適用して得られたセラミックカラー焼成板ガラス（実施例）は、従来のセラミックカラーを適用して得ら

れた同板ガラス（比較例）に比較して、焼成膜厚を4～7μmとかなり薄くしたことに基づいて、ほぼ2倍もの高強度を有しており、しかも透過率（光遮蔽性）は、実際の使用に満足できるものであることが明らかである。